

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-179902

⑮ Int.Cl.⁴

C 08 F 2/38

識別記号

MCJ

庁内整理番号

A-2102-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 重合調整剤

⑯ 特 願 昭62-11364

⑰ 出 願 昭62(1987)1月22日

⑱ 発 明 者 駒 井 猛 愛知県知多郡武豊町中根3-18
⑲ 発 明 者 松 山 一 夫 愛知県蒲郡市形原町北浜16の7番地
⑳ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 重合調整剤

2. 特許請求の範囲

1. 100℃以下の温度で、不飽和単量体の重合または共重合にラジカル重合開始剤とともに用いられ、かつ前記ラジカル重合開始剤と等モル量ないしそれ以上の量で用いられる次式



(ただし、 R_1 は水素原子または炭素数1ないし5のアルキル基ならびに R_2 および R_3 は炭素数1ないし3の低級アルキル基を示す。)で表わされる重合調整剤。

2. ラジカル重合開始剤がアゾビスイソブチロニトリルで、重合調整剤がクメンヒドロペルオキシドで、不飽和単量体がスチレンである特許請求の範囲第1項記載の重合調整剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、不飽和単量体の重合または共重合において、ラジカル重合開始剤と併用される特定の重合調整剤に関する。

(従来の技術)

不飽和単量体のラジカル重合または共重合において、重合速度、ポリマーの重合度および分子量分布などの重合調整に絡む諸因子は、重合完結時間、重合熱ならびにポリマーの流動性、加工性および機械的性質と密接な関係にある。このため、重合の調整は高分子化学分野、特にその工業における最も重要な課題となっている。

ラジカル重合の初期に生成する不飽和単量体のポリマーの数平均重合度(\bar{P}_n)の逆数および重合速度は、日本化学会編「新実験化学講座19、高分子化学〔I〕」(丸善)第387頁ないし第388頁(1975年)に記載されているように、一般には次の(1)および(2)式によって表わされる。

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_{trx}}{k_p} + \frac{k_{tri} [I]}{k_p [M]} + \frac{k_{tra} [A]}{k_p [M]} + \frac{(1+x)k_i R_p}{k_p^2 [M]^2} \quad (1)$$

$$R_p = \left(\frac{2fk_d k_p^2}{k_i} \right)^{\frac{1}{2}} [M] [I] \quad (2)$$

(ただし、 k_{trx} 、 k_{tri} および k_{tra} はそれぞれ不飽和単量体、重合開始剤および重合調整剤への連鎖移動の速度定数であり、 k_i および k_p はそれぞれ停止および成長反応の速度定数である。また、 k_d および f はそれぞれ重合開始剤の分解速度定数および開始剤効率である。さらにまた、 $[I]$ 、 $[M]$ および $[A]$ はそれぞれ重合開始剤、不飽和単量体および重合調整剤の濃度、 R_p は重合速度、 x は不均化停止反応の割合を示す。) (1) 式において、右辺第1項、第2項および第3項は、それぞれ不飽和単量体、重合開始剤および重合調整剤へのポリマーラジカルの連鎖移動反応

による項であり、第4項はポリマーラジカル同志による停止反応の項である。(1) 式に従えば、ポリマーの重合度は、重合速度が大になると低下するが、重合調整剤の濃度が増加しても低下することになる。従って、通常は重合速度を変えるか、 k_{tra}/k_p で表わされる連鎖移動定数の既知な重合調整剤を加えることによって生成ポリマーの重合度の調整が行なわれている。重合調整剤としては、一般に連鎖移動定数が大きく、かつ再開能が大きく、重合速度を低下させないものが用いられる。

例えば、アゾビスイソブチロニトリルおよびベンゾイルペルオキシドを用いるスチレンの重合において(1) 式の成立する報告〔前記文献〕、ベンゾイルペルオキシドの濃度変化により各種重合度のポリマーが得られる報告〔特公昭34-10046号公報〕および連鎖移動定数の大きなアルキルメルカプタンおよび四臭化炭素を用いることによるポリマー溶液粘度が著しく低下する報告〔特開昭48-52886号公報〕がある。

3

4

ヒドロペルオキシドは、最も高温活性な部類に属する有機ペルオキシドであるが、不純物の影響を受けて分解温度が変わるため単独で使用されることはあまりない。ABS樹脂の製造および不飽和ポリエステル樹脂の硬化におけるように、通常は鉄、コバルトなどの重金属塩、またはジメチルアニリンなどのアミンとの併用により、室温近辺の温度で使用されている。ヒドロペルオキシド単独で使用する特別な例として、100℃という高温において不飽和ポリエステル樹脂を短時間に硬化させるという報告〔強化プラスチック、29巻357頁(1978)〕がある。また、ヒドロペルオキシドの連鎖移動定数は、ヒドロペルオキシドをラジカル重合開始剤として用いたときの重合開始剤への連鎖移動定数($k_{tri} [I]/k_p [M]$)として報告されている〔ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ「J. Amer. Chem. Soc」74巻938頁(1952)〕。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の重合開始剤および重合調整剤を用いる重

合調整技術には限界があり、次に述べるいくつかの欠点が指摘されている。

例えば、近年のスチレン系樹脂の製造においては、射出成形機の高速・精密化により成形加工性の優れた樹脂が求められている。しかし、通常は重合後期のゲル効果による非常に高分子量なポリマーの生成により、成形加工性の優れたポリマーを得ることは困難となっているし、分子量を低下させるために重合開始剤の量を増加させると、低分子量ポリマーの生成により機械的性質が悪化する。

また、四臭化炭素を用いる方法ではポリマーの熱安定性が悪化し、そのため加工温度での着色分解が激しくなり、その成形品の実用的価値は低下する。さらにまた、アルキルメルカプタンの場合には、不快な臭気のため使用上大きな障害となるだけでなく、ポリマー中に残存する未反応メルカプタンも悪影響を及ぼすことが知られている。さらにまた、ヒドロペルオキシドの場合には、不飽和単量体との反応によって、重合において好まし

5

6

くないエポキシドが生成する〔ジャーナル、オブ、ジ、オーガニック、ケミストリー「J. Org. Chem.」29巻710頁(1964)〕。例えば、100℃のオクテン-1中において、*t*-ブチルヒドロペルオキシドは6時間で36%分解し、5-10%の収率でエポキシドを生成する。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記の欠点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定のヒドロペルオキシドを重合調整剤とし、その存在下でラジカル重合開始剤を用いて不飽和単量体の重合または共重合を行なうと、重合速度の低下がなくかつ著しく低下した重合度のポリマーの得られることを見出し、前記ヒドロペルオキシドが重合の調整に有効に作用することがわかり本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、100℃以下の温度で、不飽和単量体の重合または共重合にラジカル重合開始剤とともに用いられ、かつ前記ラジカル重合開始剤と等モル量ないしそれ以上の量で用いられる次式



(ただし、R₁は水素原子または炭素数1ないし5のアルキル基ならびにR₂およびR₃は炭素数1ないし3の低級アルキル基を示す。)で表わされる重合調整剤に関するものである。

本発明に用いられる特定のヒドロペルオキシドを具体的に示すと、クメンヒドロペルオキシド、*o*-メチルクミルヒドロペルオキシド、*p*-メチルクミルヒドロペルオキシド、*m*-イソプロピルクミルヒドロペルオキシド、*p*-イソプロピルクミルヒドロペルオキシド、*p*-*t*-ブチルクミルヒドロペルオキシド、1-メチル-1-フェニル-プロピルヒドロペルオキシドなどがあり、好ましくはクメンヒドロペルオキシドである。前記ヒドロペルオキシドは相当する芳香族炭化水素の自動酸化、あるいは相当するオレフィンまたはアルコールと過酸化水素との反応によって得られる。また、ベンゼン中0.1モル/lの濃度で求められ

7

た10時間半減期を示す温度は、クメンヒドロペルオキシドでは158℃、また*p*-イソプロピルクミルヒドロペルオキシドでは122℃であり、これらのヒドロペルオキシドが高温活性な有機ペルオキシドであることを示している。さらにまた、これらのヒドロペルオキシドはメルカプタンとは異なり、特に強い臭気を有していない。

本発明に用いられる具体的な不飽和単量体としては、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、フマル酸エステル、スチレンなどのラジカル重合または共重合可能なビニル型不飽和単量体およびエチレン型不飽和単量体を挙げることができ、好ましくはスチレンがある。

本発明に用いられるラジカル重合開始剤とは、100℃以下の温度で重合を開始することができるもので、前記の10時間半減期温度がその目安となる。これらを具体的に示せば、例えばアセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド、イソブチ

8

リルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、*t*-ブチルペルオキシジバレート、ラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、1・1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-3・3・5-トリメチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどがあり、好ましくはアゾビスイソブチロニトリルがある。鉄、コバルトなど重金属塩からなる還元剤、またはジメチルアニリンなどのアミンの併用は、前記ヒドロペルオキシドの分解を促進する場合があるので好ましくない。

本発明に用いられるラジカル重合開始剤の使用量は、不飽和単量体1モルに対して0.00005モルないし0.2モルであり、また前記ヒドロペルオキシド(I)の使用量は、前記ラジカル重合開始剤と等モル量ないしそれ以上の量、好ましくは、1.2倍モル量ないし50倍モル量である。ラジカル重合開始剤の量が、前記範囲よりも少ないと、重合完結する以前に不飽和単量体とヒドロペルオキシド

9

10

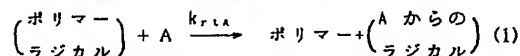
との好ましくない反応が起き、多すぎると重合反応の制御が困難となり好ましくない。また前記ヒドロペルオキシドの使用量は、前記範囲よりも少ないと重合調整の効果が小さく、多いと重合完結後の残存ヒドロペルオキシドの量が問題となり好ましくない。

本発明は、現在知られているラジカル活性種によるビニル重合法、すなわち塊状重合、溶液重合または水性媒体重合法のいずれによっても行なうことができるが、重合温度は100℃以下でなければならない。前記温度を越えると、前記ヒドロペルオキシド(I)の分解が著しくなり、かつそれに伴ない不飽和単量体からの副生物の生成も著しくなり、重合の調整には好ましくなくなる。

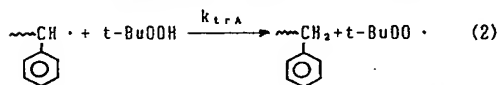
(作用)

本発明は、ラジカル重合におけるヒドロペルオキシドの重合調整能を詳細に研究した結果、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドとクメンヒドロペルオキシドの重合系内における挙動が著しく異なることに基ついてなされたものである。すなわち、通

常の重合調整剤による重合度の調整は(1)式

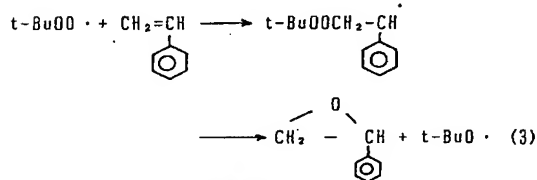


で示される連鎖移動反応に基づくもので、Aからのラジカルの反応性が高いものほど再開始効率が高くなり好ましいものである。*tert*-ブチルヒドロペルオキシドの場合には、前記引用文献〔ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー〕に記載されているように、(2)式

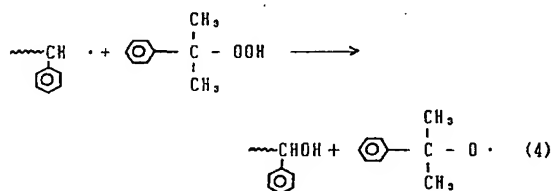


で示されるような連鎖移動反応が生じ、*tert*-ブチルペルオキシラジカルを生成する。このラジカルは安定であり、ポリマーラジカルとの停止反応を起こし易く、重合速度を低下させる。また再開始反応が起っても(3)式

11



のように、その後の反応によりスチレンオキシドを生成する。これに反して、クメンヒドロペルオキシドの場合には、通常の重合調整剤と同様に(4)式



のような連鎖移動反応が起こり、生成するクミロキシラジカルは反応性の高いものである。また、ラジカル重合開始剤によって重合が開始されるた

13

12

め、クメンヒドロペルオキシドの分解は、主に(4)式の連鎖移動反応によって起こり、ヒドロペルオキシド自身の分解による好ましくない反応を極力抑えることが可能となり、優れた重合調整能を発現できるものとする。

(発明の効果)

本発明は、前述の特殊な作用機構に基づいているため、次に示すいくつかの利点がある。

第1は、重合速度を低下させることなく、より分子量の低下したポリマーが得られる。第2は、重合系が高粘度になってもポリマーラジカル同志の停止反応に優先してヒドロペルオキシドへの連鎖移動反応が起こるため、ゲル効果が防止でき、最終ポリマーの分子量分布は均一なものとなり、分散指数を小さくできることである。第3は、無臭で取り扱いが容易であることが挙げられる。

(実施例)

次に本発明の実施例、比較例、参考例および比較参考例を示すが本発明はこれによって限定されるものではない。

14

実施例1ないし7、比較例1ないし15、参考例1ないし2

表1に示した濃度になるようにアゾビスイソブチロニトリルを秤量し、スチレン溶液を作成した。この溶液5mlを各ガラスアンプルに入れ、凍結-溶解法により脱気して真空下に溶封した。各ガラスアンプルを60℃の恒温槽中に入れて重合を行ない、所定時間ごとにサンプリングし、高速液体クロマトグラフ（東洋曹達工業株式会社製HLC-802A型）を用いて重合率および数平均分子量を求めた。重合率および数平均重合度は、予じめ標品を用いた検量線により求め、重合速度および数平均重合度は重合率10%以下で求めた。得られた結果を表1に示し、これを実施例1ないし7とした。

同様にして、アゾビスイソブチロニトリル- α -ブチルヒドロペルオキシドのラジカル重合開始剤・重合調整剤併用系ならびに α -ブチルヒドロペルオキシドまたはアゾビスイソブチロニトリルのそれぞれ重合調整剤またはラジカル重合開始剤単独系について実験を行なった。得られた結果を

表2および表3に示し、これを比較例1ないし14、および表4に参考例1ないし2として示した。

15

表1. アゾビスイソブチロニトリルによって開始された
スチレンの重合におけるクメンヒドロペルオキシ
ドによる重合速度および重合度の調整

実施例	スチレン の濃度 (mol/l)	アゾビスイソ ブチロニトリ ルの濃度 (mol/l)	クメンヒドロ ペルオキシド の濃度 (mol/l)	重合速度 (mol/l/S)	重合度
1	8.03	0.0239	0.192	10.00×10^{-5}	222
2	8.17	0.0239	0.0962	9.89×10^{-5}	327
3	8.24	0.0239	0.0490	9.33×10^{-5}	424
4	8.27	0.0239	0.0243	9.33×10^{-5}	506
5	8.06	0.00478	0.192	6.60×10^{-5}	250
6	8.20	0.00478	0.0956	5.51×10^{-5}	433
7	8.06	0.00478	0.0499	4.45×10^{-5}	652

17

16

表2. アゾビスイソブチロニトリルによって開始された
スチレンの重合における α -ブチルヒドロペルオ
キシドによる重合速度および重合度の調整

比較例	スチレン の濃度 (mol/l)	アゾビスイソ ブチロニトリ ルの濃度 (mol/l)	α -ブチルヒド ロペルオキシ ドの濃度 (mol/l)	重合速度 (mol/l/S)	重合度
1	8.10	0.0239	0.240	7.58×10^{-5}	274
2	8.14	0.0239	0.192	7.04×10^{-5}	309
3	8.22	0.0239	0.0973	7.90×10^{-5}	412
4	8.26	0.0239	0.0502	8.85×10^{-5}	502
5	8.29	0.0239	0.0235	8.86×10^{-5}	593
6	8.13	0.00478	0.240	4.38×10^{-5}	361
7	8.17	0.00478	0.191	4.36×10^{-5}	430
8	8.25	0.00478	0.0957	3.96×10^{-5}	681
9	8.29	0.00478	0.0497	4.00×10^{-5}	942
10	8.32	0.00478	0.0249	4.31×10^{-5}	1130

18

表3. アゾビスイソプロピロニトリルによって開始されたスチレンの重合

比較例	スチレンの濃度 (mol/l)	アゾビスイソ プロピロニトリ ルの濃度 (mol/l)	重合速度 (mol/l/s)	重合度
11	8.31	0.0239	9.48×10^{-5}	588
12	8.33	0.0194	7.35×10^{-5}	787
13	8.34	0.00478	4.02×10^{-5}	1332
14	8.34	0.00239	2.70×10^{-5}	2011

表4. ヒドロペルオキシドによって開始されたスチレンの重合

参考例	スチレンの濃度 (mol/l)	クメンヒドロ ペルオキシドの濃度 (mol/l)	t-ブチルヒドロ ペルオキシドの濃度 (mol/l)	重合速度 (mol/l/s)	重合度
1	8.06	0.192	-	5.74×10^{-5}	260
2	8.18	-	0.193	2.92×10^{-5}	595

表1の実施例1ないし7より、クメンヒドロペルオキシド濃度の増加と共に重合速度は増加し、ポリマーの重合度は低下していることがわかる。しかし、表2の比較例1ないし10より、t-ブチルヒドロペルオキシドの場合には、その濃度が増加しても、重合速度はほとんど変化せず、ポリマーの重合度のみが低下していることがわかる。このことは、表4の参考例1ないし2を見れば、明確であり、ヒドロペルオキシドの分解を考慮すれば、t-ブチルヒドロペルオキシドの場合には、その濃度の増加と共に重合速度は減少することになる。また、比較例11ないし14のアゾビスイソプロピロニトリルの単独系と比較すれば、クメンヒドロペルオキシドと併用したほうが、ポリマーの重合度の低下に優れていることがわかる。このように、本発明の製造法は、重合完結時間を短縮でき、かつポリマーの重合度の低下に有効であり、本発明に用いられるヒドロペルオキシドが重合調整剤として優れていることがわかる。

19

20

参考例3および比較参考例1

(1)式を変形整理した(3)式に従って、連鎖

$$\frac{1}{\bar{p}_n} - \frac{k_{trn}}{k_p} = \frac{\bar{k}_t R_p}{k_p^2 [M]^2} = \frac{k_{trA}}{k_p} \cdot \frac{[A]}{[M]} \quad (3)$$

(式中、 \bar{p}_n 、 k_{trn} 、 k_{trA} 、 k_p 、 \bar{k}_t 、 R_p 、 $[M]$ および $[A]$ は(1)式と同じである。)移動定数を求めることができる。すなわち、 $[A]/[M]$ に対して(3)式の左辺の値をプロットし、得られた直線の傾きから連鎖移動定数を求めることができる。クメンヒドロペルオキシドおよびt-ブチルヒドロペルオキシドについて、表1、表2および表4のデータに基づいてそれぞれのアゾビスイソプロピロニトリルの濃度における連鎖移動定数を求め、それぞれを参考例3および比較参考例1とし表5に示した。

表5. アゾビスイソプロピロニトリルにより開始されたスチレンの重合において得られたクメンヒドロペルオキシドおよびt-ブチルヒドロペルオキシドの連鎖移動定数

参考例 および比 較参考例	ヒドロペル オキシド	アゾビスイソ プロピロニトリ ルの濃度 (mol/l)	連鎖移動 定数
参考例 3	クメンヒ ドロペル オキシ ド	0	0.117
		0.0048	0.117
		0.0239	0.117
比較参考 例1	t-ブチル ヒドロペル オキシ ド	0	0.048
		0.0048	0.056
		0.0239	0.081

21

22

表5の比較参考例から明らかなように、 α -ブチルヒドロペルオキシドの場合には、アゾビスイソブチロニトリルの濃度、すなわち重合速度によって連鎖移動定数が増加しており、重合の調整を著しく困難にしていることがわかる。これに反して、本発明のクメンヒドロペルオキシドの場合には、連鎖移動定数が大きく、かつアゾビスイソブチロニトリルの濃度によって変化しない優れた重合調整剤であることを示している。